

PAT-NO: JP404104945A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04104945 A

TITLE: MULLITE-SiC COMPOSITE SINTER

PUBN-DATE: April 7, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

ONISHI, KOJI

KAWANAMI, TOSHIO

NIHARA, KOUICHI

NAKAHIRA, ATSUSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KK NITSUKATOO

N/A

APPL-NO: JP02220851

APPL-DATE: August 21, 1990

INT-CL (IPC): C04B035/18

ABSTRACT:

**PURPOSE:** To provide the subject sinter containing mullite phases, glass phases and SiC particles and improved in the strength, toughness, abrasion resistance and heat resistance in a wide temperature range.

**CONSTITUTION:** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder and SiO<sub>2</sub> powder each having an average specific surface area of  $\geq 5 \text{ m}^2/\text{g}$ , SiC powder having an average particle diameter of  $\leq 0.5 \mu\text{m}$  and Na<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, etc., as the raw materials of glass are ground and mixed under a wet condition, if necessary, dried by a spray drying method, granulated, molded, fired at 1500 to 1800°C in vacuum, in an inert gas atmosphere or in a non-oxidative atmosphere for 1-5hr to provide a mullite-SiC composite sinter product comprising 40-85vol.% of mullite phases having particle diameters of  $\leq 8 \mu\text{m}$ , 5-30vol.% of SiC particles and 10-30vol.% of glass phases and having a counter-theoretical density of  $\geq 95\%$ .

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-104945

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)4月7日

C 04 B 35/18

Z

8924-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 ムライト-SiC複合焼結体

⑰ 特 願 平2-220851

⑱ 出 願 平2(1990)8月21日

⑲ 発 明 者 大 西 宏 司 大阪府堺市毛穴町445-20  
 ⑲ 発 明 者 河 波 利 夫 大阪府堺市北野田153番地の1  
 ⑲ 発 明 者 新 原 皓 一 大阪府枚方市香里ヶ丘9-7-1142 香里合同宿舍  
 ⑲ 発 明 者 中 平 敦 大阪府吹田市青山台1丁目2番地C-33-307  
 ⑳ 出 願 人 株式会社ニツカトー 大阪府堺市遠里小野町3丁2番24号  
 ㉑ 代 理 人 弁理士 三 枝 英 二 外2名

## 明 細 書

発明の名称 ムライト-SiC複合焼結体

特許請求の範囲

① ムライト-SiC複合焼結体であって、

(1) SiC粒子5~30容積%、および

(2) ガラス質相10~30容量%

を含有し、

(3) 残余が実質的にムライト相からなり、

(4) 対理論密度が95%以上である

ことを特徴とするムライト-SiC複合焼結体。

発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、ムライト-SiC複合焼結体に関する。

## 従来技術とその問題点

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、SiCなどのセラミックスは、一般に高硬度且つ高強度で、耐磨耗性などにも優れていることから、構造材料

として有用であると考えられており、すでにエンジン部材などへの利用が試みられている。

しかしながら、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびZrO<sub>2</sub>は、高温特性、特に熱衝撃性に劣り、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などは、高温での開放雰囲気での耐酸化性が劣るという欠点を有している。

そこで、これらのセラミックスの特性を改善するために、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などの焼結体中に耐熱性に優れたSiCウィスカーを分散させて、焼結体の強度、靱性、高温特性などを高める試みがなされている。さらに、耐熱性に優れたムライトをマトリックスとして、

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>などをマトリックスとする材料よりも、高温特性に優れた材料を得る試みもなされている。しかしながら、添加するSiCウィスカーは、マトリックス中に均一に分散させることが困難であり、ウィスカーが絡み合ったりする場合には、焼結体中に逆に大きな

欠陥が存在することになって、その特性が大幅に低下する。また、ウィスカの添加により、焼結性が低下するので、ホットプレス焼成により焼結体を製造するのが常法であるが、この場合には、ウィスカが一定方向に配向するので、焼結体は、強度、靱性などの点で、異方性を呈し、一部の用途以外には、好適な材料とは言い難い。

SiCウィスカに代えて、SiC粒子を配合した複合焼結体の研究もなされているが、これは、SiCウィスカを使用する複合焼結体よりも靱性が低下するという難点がある。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者は、上記の様な技術の現状に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、マトリックスとしてのムライト中に特定量のSiC粒子とガラス相とを含有させ、ムライトマトリックスにSiC粒子を均一に分散させ、且つSiC粒子をムライト粒子内および粒界に存在させる場合には、室温および高温

において高い強度および靱性を示すのみならず、耐熱性に優れた材料が得られることを見出した。

すなわち、本発明は、下記の構成を有するムライト-SiC複合焼結体を提供するものである：

「ムライト-SiC複合焼結体であって、

(1) SiC粒子5～30容積%、および

(2) ガラス質相10～30容量%

を含有し、

(3) 残余が実質的にムライト相からなり、

(4) 対理論密度が95%以上である

ことを特徴とするムライト-SiC複合焼結体。」

以下に本発明複合焼結体を構成する各成分、本発明複合焼結体が充足すべき要件、複合焼結体の製造方法などについて、詳細に説明する。

#### I. ムライト：

本発明による複合焼結体においては、マトリックスとして、耐熱性に優れたムライトを使用する。

本発明で使用するムライトとは、 $Al_2O_3 / SiO_2 = 71.8 / 28.2$  (重量比) で表わされる本来の意味でのムライト結晶のみならず、このようなムライト結晶を含む固溶体をも包含するものである。

複合焼結体中のムライトの含有量は、40～85容積%の範囲内にあり、より好ましくは50～75容積%の範囲内にある。ムライトの含有量が40容積%未満の場合には、耐熱性が不十分となるのに対し、85容積%を上回る場合には、強度および靱性が低下する。

焼結体中に存在するムライト粒子は、粒径8 $\mu m$ 以下であることが好ましく、5 $\mu m$ 以下であることがより好ましい。ムライト粒子の粒径が粗大となると、マトリックスの強度が低下して、SiC添加の効果が減少する。

ムライト相は、その5容積%を超えない範囲で、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$  および  $Cr_2O_3$  の少なくと

も一種を含んでいても良い。ただし、これらの量が多くなると、ムライト相、SiC粒子およびガラス相以外の結晶相が析出するため、複合焼結体の高温強度が低下する。従って、ムライト相単独であることがより好ましい。

#### II. SiC粒子：

本発明複合焼結体においては、SiC粒子が焼結体中に均一に分散した構造となっている。

SiC粒子の含有量は、5～30容積%の範囲内にあり、より好ましくは10～25容積%の範囲内にある。SiC粒子の含有量が5容積%未満の場合には、複合焼結体のクラック防止効果が不十分となり、また強度および靱性改善の効果も余り発揮されない。また、高温での粒界滑りの阻止効果があまり発揮されず、耐クリープ性に劣るものとなる。これに対し、SiC粒子の含有量が30容積%を上回る場合には、焼結性が低下し、多量の空孔が発生して、焼結体密度が低くなり、

焼結体の特性を低下させる。

焼結体中に存在するSiC粒子は、結晶粒子径が $1\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.7\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。SiC粒子が大きい場合には、特にムライト粒子の粒界に存在するSiC粒子が破壊源となりやすく、複合焼結体の機械的特性を低下させる。

SiC粒子は、 $\alpha$ -型、 $\beta$ -型のいずれであっても良く、形状としては、粒状若しくは板状である。繊維状乃至ウィスカー状のSiCは、異方性材料を形成するので、不適当である。

## II. ガラス質相：

本発明による複合焼結体においては、ガラス質相とは、ムライト粒子、SiC粒子などの粒界に存在する非晶質相をいう。

ガラス質相としては、特に限定されない。例えば、ムライトの構成成分であるAl、SiおよびOならびにSiCの構成成分であるSiと、Na、

K、Li、B、Mg、CrおよびYなどの元素を含む化合物の少なくとも一種とから構成されるガラス質相；長石、カリ長石などの天然鉱物から構成されるガラス質相；例えば、 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系ガラス相などが例示される。

このようなガラス質相の存在により、ムライトの拡散に加えて、液相焼結が生じるので、複合体を低温で緻密に焼結させることが可能となる。これにより、焼結中のムライトの分解、SiC粒子の酸化などが防止され、ムライト粒子およびSiC粒子の成長粗大化を防止することができる。その結果、緻密で均質なムライト多結晶体からなるマトリックスを形成させる。また、ガラス質相は、ムライト粒子の柱状化にも寄与し、焼結体の強度および靱性を向上させる。

ガラス質相の含有量は、 $10\sim 30$ 容積%の範囲内にあり、より好ましくは $15\sim 25$ 容積%の

範囲内にある。

ガラス質相の含有量が少なすぎる場合には、上記のガラス質相の存在による効果が十分に発揮されないし、また、ムライトとSiCとの熱膨張の差が小さいために、応力効果も少ない。これに対し、ガラス質相の含有量が多すぎる場合には、高温応力場でのガラス質相の塑性変形と粘性低下により、焼結体の強度が低下する。しかるに、 $10\sim 30$ 容積%の範囲内のガラス相が存在する場合には、熱膨張差による応力効果を大きくすることができるので、焼結体の強度および靱性の向上が達成される。

III. 複合焼結体の対理論密度が95%以上であること：

本発明において、“対理論密度”とは、気孔の存在しない理想的な完全緻密焼結体の密度を理論密度とした場合に、実際の焼結体の密度をこの理論密度に対する百分率で表わしたものを言う。

複合焼結体の対理論密度が、95%未満の場合には、焼結体中に気孔が多数存在するので、強度、靱性、耐蝕性などの特性が低下する。対理論密度は、97%以上であることがより好ましい。

## IV. 製造方法：

本発明による複合焼結体は、例えば、以下の様にして製造される。

ムライトは、溶液またはゾル状のAl化合物とSi化合物とをAl/Si比がムライトの組成比となるように混合した後、溶媒を除去し、焼成してムライト結晶化する方法；カオリンとアルミナとを原料として使用して、複合焼結体中に反応析出させる方法などにより、形成される。

ガラス質相の形成のためには、ムライト結晶を予め形成させる際にガラス質相を形成させるための化合物を配合しておいても良く、ムライト原料或いはカオリンとアルミナなどのムライト形成原料にSiC粉末を添加する際にガラス質相を形成

させるための化合物を配合しても良い。ムライト原料およびアルミナ原料は、比表面積 $5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましく、カオリンは、予め結晶水を飛散させておくことが好ましい。

SiC粉末粒子の平均粒子径は、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。焼結体製造時にガラス質相を形成させるための化合物が液相を形成するが、その際上記の粒径のSiC粒子は、ムライト粒子内に移動することができる。その結果、このSiC粒子が、焼結体のムライト粒子内で発生するクラックを分枝させ、クラックのそれ以上の伸展を実質的に防止することができる。また、ムライト粒子の粒界に存在するSiC粒子は、高温下での粒界の滑りをも抑制する。

これらの粉末材料を所定の割合で秤量し、ボールミル、アトリションミルなどにより、湿式粉碎混合した後、常法にしたがって、得られた粉碎混

合物を湿式成形するか、或いは例えばスプレードライヤーによりSiCが分離しないように留意しつつ乾燥・造粒し、成形した後、焼結する。

本発明の複合焼結体の製造に際しては、ガラス質相が焼結体の緻密化に寄与するので、常圧焼結法により、優れた特性の焼結体が容易に得られる。より具体的には、 $\text{N}_2$ 、Arなどの不活性ガスの存在下または真空中で焼成するか、或いはこの様な雰囲気中または非酸化性雰囲気中でホットプレス法、ホットアイソスタティックプレス法などで焼成を行なっても良い。焼成条件は、 $1500\sim 1800^\circ\text{C}$ 程度で1～5時間程度とすれば良い。

#### 発明の効果

本発明による複合焼結体は、耐熱性に優れた酸化物であるムライトを主とするマトリックスに低温から高温まで高強度を示すSiC粒子を均一に分散させた構造を有しており、SiC粒子は、ムライト粒子内および粒界に存在する。従って、本

発明による複合焼結体は、室温から $1000^\circ\text{C}$ 以上的高温に至る広い温度域において、強度、靱性および耐磨耗性に優れ、且つ耐熱性にも優れている。

従って、本発明による複合焼結体は、高温における耐久性が要求される部材、例えば、エンジン部品、熱交換器部材、高温で使用される搬送用ロール、バーナーノズル、均熱管などの高温構造用材料として、特に有用である。

#### 実施例

以下に実施例および比較例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

実施例1～6および比較例1～5

下記第1表に示す割合で各種の原料粉末をボールミルにより24時間湿式混合した。各種原料粉末の詳細は、以下の通りである。

\*ムライト原料… $(\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2) = 99.8\%$ 、比表面積 $=5\text{ m}^2/\text{g}$ 、ムライト結

#### 晶単相

\*ガラス質原料… $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{K}_2\text{CO}_3 = 1 : 2$  (モル比)の混合粉末

\* $\beta\text{-SiC}$ …平均粒径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$

次いで、得られた混合スラリーをスプレードライヤーにて乾燥・造粒し、成形し、所定の温度で所定の方式により焼結して、 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 4\text{ mm}$ の板状複合焼結体を得た。

なお、第1表に示す焼結条件中の記号は、それぞれ以下の方法を意味する。

\*HP…カーボン型を使用して $200\text{ kg f}/\text{cm}^2$ でホットプレス焼結

\*NS… $2000\text{ kg f}/\text{cm}^2$ でCIPにより成形し、Ar雰囲気中で常圧焼結

得られた複合焼結体の組成(ムライト量、ガラス質相量およびSiC量)、対理論密度(TD)、JIS-R-1601による3点曲げ強さ( $\sigma$ )およびMI法による靱性値( $K_{1c}$ )を第2表に示

す。

第 2 表

No	セラミックス組成 (容積%)			相対密度 (%)	曲げ強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )		K <sub>IC</sub> (MPa√m)
	ガラス質量	SiC粒子量	ムライト量		室 温	1200℃	
1	20.1	18.5	残 部	99.0	50	35	4.6
2	18.3	18.6	残 部	97.5	45	32	4.7
3	20.7	23.2	残 部	98.0	53	37	5.0
4	20.5	18.5	残 部	98.5	51	34	4.6
5	15.3	11.3	残 部	97.0	43	30	4.3
6	13.3	14.2	残 部	98.0	47	31	4.5
7	15.1	33.0	残 部	90.0	35	20	測定不可
8	31.1	13.4	残 部	99.0	32	10	2.7
9	23.7	4.6	残 部	99.0	45	15	2.0
10	7.6	4.8	残 部	98.5	30	17	3.0
11	2.0	19.3	残 部	95.0	40	23	測定不可

第 1 表

	ムライト組成 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> 重量比	ムライト使用量 (重量%)	ガラス質相を形 成させる化合物 (重量%)	SiC粒子量 (重量%)	焼成温度 (℃)
1	60/40	79.5	0.5	20	1750 (NS)
2	60/40	80.0	0	20	1700 (BP)
3	60/40	74.0	1.0	25	1800 (NS)
4	72/28	75.0	5.0	20	1700 (NS)
5	67/33	86.5	1.5	12	1650 (NS)
6	72/28	82.0	3.0	15	1600 (BP)
7	60/40	65.0	0	35	1700 (BP)
8	60/40	82.0	3.0	15	1750 (NS)
9	60/40	94.5	0.5	5	1750 (NS)
10	72/28	84.5	0.5	15	1700 (NS)
11	71.5/28.5	79.7	0.3	20	1650 (BP)

第2表に示す結果から明らかな様に、本発明による複合焼結体は、室温および高温において高強度且つ高靱性を示す。

これに対し、SiC量が5容積%未満の比較焼結体（試料9、10））では、SiC粒子添加の効果が少ないため、強度および靱性値が低く、またSiC量が20容積%を上回る比較焼結体（試料7）では、焼結性が劣るために対理論密度が低くなり、室温強度も低下している。

ガラス質相量が10容積%未満の比較焼結体（試料10、11）では、ガラス質相による効果が少ないため、焼結体の強度および靱性が低くなっている。また、ガラス質相量が20容積%を上回る比較焼結体（試料8）では、強度および靱性値が低く、高温応力場でのガラス質相の塑性変形と粘性低下とにより、強度が低くなっている。

(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

